

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-054132

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

(21)Application number : 05-199388

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 11.08.1993

(72)Inventor : OGAWA NOBUHIRO
YAMAMOTO KAZUAKI
KUMA KIMITAKA
MORI TAKASHI

(54) ITO SINTERED COMPACT AND SPUTTERING TARGET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sputtering target excellent in productivity at a high density and at a high film forming rate by incorporating Zn, Cu, Sb, Ti, Tm, Li and Mg into an ITO sintered compact constituted of indium oxide and tin oxide.

CONSTITUTION: An ITO sintered body constituted of indium oxide and tin oxide is incorporated with about 5-5000ppm of one or more kinds of elements among Zn, Cu, Sb, Ti, Tm, Li and Mg, and its density is regulated to 90-100%. The content of tin oxide in the sintered body is preferably regulated to about 1-20wt.%. This sintered body is obtd. by mixing and compacting the raw material powder in a specific ratio, subjecting the green compact to cold hydrostatic pressing and thereafter executing sintering at about 1250-1600°C. By executing sputtering with the ITO sintered body as a target, the ITO film having low resistance and excellent in electrical conductivity and light transmissivity in spite of the substrate temp. is obtained at a high film forming rate, and the occurrence of surface cracking, nodules, the scattering of broken fine materials or the like in the target can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.10.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-23075

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.11.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-54132

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)Int.Cl.⁶

C 2 3 C 14/34

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-199388

(22)出願日 平成5年(1993)8月11日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 小川 展弘

山口県徳山市遠石三丁目10番1号

(72)発明者 山本 和明

山口県徳山市下上2140番地の8

(72)発明者 隈 公貴

山口県新南陽市宮の前二丁目6番10号

(72)発明者 毛利 隆

山口県光市虹が浜二丁目9番27号

(54)【発明の名称】 ITO焼結体及びスパッタリングターゲット

(57)【要約】

【目的】

【構成】 亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムの1種以上の元素を5~5000ppm含有する、密度90%~100%のITO焼結体。

【効果】 このITO焼結体からなるスパッタリングターゲットは、高温基板においても低温基板においても極めて低抵抗で高透明な透明導電膜を与え、なおかつその成膜速度が速く、ターゲット表面の粒状生成物もなく、ターゲットの割れ、ターゲットからの破損粒子の飛散りもなく、極めて生産性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化インジウムおよび酸化錫からなるITO焼結体において、亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素を含有することを特徴とする密度90%~100%のITO焼結体。

【請求項2】 請求項1項の記載のITO焼結体からなるスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スパッタリングターゲットとして優れたITO焼結体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶を中心とする表示デバイスの発展に伴い、透明導電膜の需要が増加しているなか、透明導電膜は低抵抗、高透明性という点でITO（酸化インジウム、酸化錫）膜が広く用いられている。ITO透明導電膜の形成方法としては操作性の簡便さという点からスパッタリング法が一般的であり、ITO焼結体からなるターゲットを用いたスパッタリング法が広く適用されている。特に最近では液晶のカラー化、素子の微細化、アクティブマトリックス方式の採用に伴い、高性能なITO透明導電膜が要求されている。

【0003】 通常、ITO焼結体は、酸化インジウム粉末と酸化錫粉末の混合粉末（ITO粉末）を加圧成型後、焼結して製造されている。

【0004】 ITO焼結体の原料として用いる酸化インジウム粉末または酸化錫粉末の調製は、各々の金属水酸化物、有機金属塩、無機金属塩やゾル、ゲル等を熱分解したり、また、直接ITO粉末を調製する方法としては、インジウムと錫との均一混合溶液に沈殿形成剤を添加して共沈させた生成物（例えば、特開昭62-7627、特開昭60-186416号公報等）や加水分解により生成した生成物（例えば、特開昭58-36925号公報等）を加熱分解して製造する方法等が知られている。

【0005】 しかし、このような方法で得られた原料粉末から得られた焼結体の密度は、いまだ十分な密度を有することができず、ITO焼結体（酸化錫10%含有）の理論密度である 7.15 g/cm^3 の65%程度のもの（ $\sim 4.65 \text{ g/cm}^3$ ）であった。このような密度の低いITO焼結体は、導電性が悪く、熱伝導性、抗折力が低いため、これをスパッタリングターゲットとして使用した場合、導電性、光透過性に優れた高性能なITO膜の成膜が極めて困難であったばかりか、ターゲット表面の還元によるノジュールの発生、成膜速度が遅い等スパッタ操作性が悪いという問題点を有していた。

【0006】 このような問題を解決するために、高密度なITO焼結体を得る方法が種々検討され、その一例として、ITO焼結体に焼結助剤としてSi、Ge等を添

加する方法が提案されている（例えば、特開昭61-136954号公報）。

【0007】 しかしながら、高密度な焼結体を得るためには、Si、Ge等の添加量を多くする必要があり、また、このような焼結体からなるスパッタリングターゲットから得られた透明導電膜中には、Si、Geが混入し、低抵抗な膜を得ることが難しかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、導電性、光透過性に優れたITO膜を与えることができ、ターゲット表面の還元によるノジュールの発生や、ターゲットの割れ、ターゲットからの破損微粒子の飛散りの問題がないITO焼結体が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記のような現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、酸化インジウムおよび酸化錫からなる焼結体において、亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素を含有する焼結体が高い焼結密度が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】 本発明のITO焼結体は、亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素を含有する。これらの元素の含有量としては、焼結体全量に対して総含有量が5~5000ppm、好ましくは10~500ppm、特に好ましくは、20~200ppmである。添加量が5ppm未満ではその効果が不十分であり、一方、5000ppmをこえて加えてもその焼結密度向上の効果が飽和し、経済的ではない。

【0012】 本発明におけるITO焼結体中の錫の含有量は、酸化錫換算で1~20重量%、特に好ましくは2~15重量%である。

【0013】 本発明のITO焼結体の密度は真密度の90%~100%、このITO焼結体をスパッタリングターゲットとして用いて得られた膜の比抵抗は、 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下、特に $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ となる。このような低抵抗な膜が得られるのは、焼結体の抵抗が低いため、消費電力が少なく、低い電圧で放電が可能となり、プラズマ中で発生する負イオンによる膜へのダメージが少なくなるからである。

【0014】 また本発明のITO焼結体は焼結粒径が1~20 μm であり、特に2~20 μm である。従来のITO焼結体の焼結粒径は、ホットプレスでは1 μm 未満、酸素中加圧高温焼結では30 μm 以上である。焼結粒径が1 μm 未満の小さい焼結体では成膜速度が遅く、焼結体強度が弱いため、スパッタ中に割れたり、焼結体が欠けたりして粒状物が膜に飛散するという問題を有している。一方、焼結粒径が20 μm をこえる焼結体は耐衝

堅性が小さいため割れ易く、さらに熱膨張係数が大きいため、スパッタ中にボンディング面からはく離したり、割れたりし易い。次に、本発明の焼結体の製造方法に関し、その一例を例示する。

【0015】本発明のITO焼結体は、酸化インジウム、酸化錫と、亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素の化合物、例えば酸化物、塩等を混合、成型、焼結することによって製造することができる。酸化インジウム、酸化錫および上記の元素を含有する化合物の混合方法は、特に限定しないが、例えば酸化インジウム、酸化錫と該化合物とを混合後、熱処理すればよい。なお、本発明は、酸化インジウムおよび/または酸化錫中に亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素を不純物として含有している場合を除くものではない。

【0016】他の方法として、インジウムおよび/または錫と該化合物との前駆体を共沈法等によって得た後、熱処理する方法を例示することができる。

【0017】酸化インジウム、酸化錫と亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素とは混合状態でも、結合状態でもよいが、特に亜鉛、銅、アンチモンは、酸化錫と結合状態であることが好ましく、また、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムは、酸化インジウムと結合状態であることが好ましい。結合状態とは、例えば固溶状態等が例示でき、例えば酸化インジウムおよび/または酸化錫とこれら元素の化合物を600℃～1800℃で熱処理することにより達成される。

【0018】即ち、本発明では、亜鉛、銅、アンチモンは酸化錫に固溶させた後、酸化インジウムと混合し、ITOとすることが好ましく、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムは酸化インジウムに固溶させた後、酸化錫と混合し、ITOとすることが好ましい。

【0019】酸化インジウム、酸化錫に対するこれら元素の固溶量は、最終的に得られるITO焼結体中の含有量が5～5000ppmになるよう調整する。

【0020】用いる酸化インジウムは特に限定されないが、焼結性に優れた微細で均一な酸化インジウムであることが好ましい。例えば酸化インジウム粉末のBET表面積は10m²/g以上であることが好ましい。

【0021】一方、用いる酸化錫は表面積が小さいことが好ましく、BET表面積が3m²/g以下、特に1m²/g以下であることが好ましい。

【0022】酸化インジウム粉末、酸化錫粉末および亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素からなる化合物の混合方法は特に限定されず、ジルコニア、ウレタン樹脂等のボールを用いたボールミル、振動ミル、或いはV型ブレンダー、らいかい機等の湿式或いは乾式の混合方

法が例示される。

【0023】次に粉末を成型するが、成型方法は、目的とした形状に合った成型方法を選ばよく、金型成型法、鋳込み成型法等が挙げられるが特に限定されない。

【0024】焼結体の高密度化のために、成型体は冷間静水圧プレスにて加圧処理することが好ましい。その時の圧力は3～5t/cm²程度でよく、必要に応じて処理を2～5回繰り返してもよい。

【0025】得られた成型体は1250～1600℃、特に好ましくは1350～1500℃の温度で焼結する。焼結温度が1250℃未満の場合、密度が90%未満のITO焼結体を得られたり、また、焼結温度が1600℃を超える場合、焼結体粒子の異常な成長が生じることがある。焼結時間は数時間～数十時間、特に10時間から30時間で十分である。焼結雰囲気は特に限定されず、大気中、酸素中、不活性ガス中等で行えばよい。

【0026】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の亜鉛、銅、アンチモン、チタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムから選ばれた1種以上の元素を含有するITO焼結体からなるスパッタリングターゲットは、加熱された高温基板においても加熱されていない低温基板においても極めて低抵抗で高透明な透明導電膜を与え、なおかつ、その成膜速度が速く、ターゲット表面の粒状生成物もなく、ターゲットの割れ、ターゲットからの破損粒子の飛散りもなく、極めて生産性に優れている。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0028】実施例1

BET表面積1m²/gの酸化錫と亜鉛、銅、アンチモンの各元素の酸化物とをそれぞれ混合後、大気中で加熱し、酸化錫にこれら元素を固溶させた。これら元素を含有した酸化錫と酸化インジウムとをさらに混合し、得られた混合粉末を金型プレスした後、3ton/cm²で静水圧プレス処理し、酸素中、1500℃で24時間焼結し、ITO焼結体を得た(酸化インジウム/酸化錫=約90/10(重量比)、焼結粒径=9μm)。なお、亜鉛、銅、アンチモンの添加量は、最終生成物であるITO焼結体中の各元素の含有量が50ppm、100ppm、500ppmとなるようにした。これらの焼結体の物性を表1に示す。

【0029】続いて、得られた焼結体をターゲットとして用い、表3に示すスパッタ条件にて、スパッタリング成膜した結果をあわせて表1に示す。

【0030】実施例2

BET表面積20m²/gの酸化インジウムとチタン、ツリウム、リチウム、マグネシウムの各元素の酸化物とをそれぞれ混合後、大気中で加熱し、酸化インジウムの

これら元素を固溶させた。これら元素を含有した酸化インジウムと酸化錫とをさらに混合し、得られた混合粉末を金型プレスした後、 3 ton/cm^2 で静水圧プレス処理し、酸素中、 1500°C で24時間焼結し、ITO焼結体を得た（酸化インジウム／酸化錫＝約90／10（重量比）、焼結粒径＝ $8 \mu\text{m}$ ）。なお、各元素の添加量は、実施例1と同様に設定した。これらの焼結体の物性を表2に示す。

【0031】 続いて、得られた焼結体をターゲットとして用い、実施例1と同様のスパッタ条件にて、スパッタリング成膜した結果をあわせて表2に示す。

【0032】 比較例

BET表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化インジウムとBET表面積 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化錫とを混合し、得られた混合粉末を金型プレスした後、 3 ton/cm^2 で静水圧プレス処理し、酸素中、 1500°C で24時間焼結し、ITO焼結体を得た（酸化インジウム／酸化錫＝約90／10（重量比）、焼結粒径＝ $7 \mu\text{m}$ ）。この物性を表2に示す。

【0033】 続いて、得られた焼結体をターゲットとして用い、実施例1と同様のスパッタ条件にて、スパッタリング成膜した結果をあわせて表2に示す。

【0034】

【表1】

	添加元素	添加量 (ppm)	固溶温度 ($^\circ\text{C}$)	密度 (%)	焼結体比抵抗 ¹⁾	透明導電膜比抵抗 ¹⁾		
						100 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$
実施例1	Zn	50	1500	94.1	2.5	2.8	2.1	1.5
		100	1500	96.3	2.4	2.9	2.1	1.6
		500	1500	97.2	2.5	2.9	2.2	1.5
	Cu	50	1500	94.4	2.4	2.9	2.2	1.6
		100	1500	96.5	2.8	2.9	2.3	1.7
		500	1500	98.2	2.4	3.0	2.2	1.8
	Sb	50	1500	94.7	2.3	2.7	2.1	1.9
		100	1500	95.8	2.6	2.8	2.2	1.8
		500	1500	95.2	2.5	2.8	2.1	1.8

1) 単位 : $\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$

【0035】

【表2】

	添加元素	添加量 (ppm)	固溶温度 (℃)	密度 (%)	焼結体比 抵抗 ¹⁾	透明導電膜比抵抗 ¹⁾		
						100℃	200℃	300℃
実 施 例	Ti	50	750	94.6	2.8	2.9	2.2	1.7
		100	750	94.2	2.7	2.8	2.1	1.7
		500	750	95.9	2.5	2.8	2.4	1.8
	Tm	50	750	94.8	2.6	2.9	2.1	1.6
		100	750	95.3	2.7	2.9	2.2	1.7
		500	750	95.6	2.5	3.1	2.2	1.7
	Li	50	750	94.8	2.4	2.8	2.3	1.9
		100	750	96.2	2.5	2.9	2.2	1.7
		500	750	97.2	2.7	2.8	2.2	1.8
	2 Mg	50	750	93.8	2.4	2.8	2.3	1.9
		100	750	93.9	2.5	2.7	2.2	1.8
		500	750	94.8	2.8	2.8	2.3	1.7
比較例		—	—	88.0	3.0	3.5	2.4	1.9

1) 単位 : $\times 10^{-4} \Omega \text{cm}$

【0036】

【表3】

スパッタ方式	DCマグネトロンスパッタ
ターゲット	直径3インチφ
基板	コーニング#7059ガラス
基板温度	100℃, 200℃, 300℃
ターゲット-基板間距離	45mm
ガス	酸素1%含有アルゴン
ガス圧	0.5Pa
投入電力	3W/cm ²
膜厚	3000オングストローム